

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-278210

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)12月3日
B 22 F 9/24		D-6554-4K	
H 01 G 9/05		K-8222-5E	
// B 22 F 1/00		R-7511-4K	審査請求 未請求 発明の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 コンデンサーグレードタンタル粉末の製法

⑯ 特 願 昭62-49901

⑰ 出 願 昭62(1987)3月4日

優先権主張 ⑱ 1986年3月4日 ⑲ 米国(US) ⑳ 835915

㉑ 1986年9月29日 ㉒ 米国(US) ㉓ 913159

⑳ 発 明 者 ロジャー エム. バー アメリカ合衆国ペンシルバニア州サナトガ, サニーサイド
グマン アベニュー 2026

㉑ 発 明 者 チャールズ イー. モ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ヒアーフオード タウン
シエイム シップ, (エル. アール. 06119) ヒアーフオード トウ
シースホルテビル ロード (番地なし)

㉒ 出 願 人 キヤボット コーポレ アメリカ合衆国マサチューセッツ州ウオルサム, ウィンタ
ー ション ストリート 950

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

コンデンサーグレードタンタル粉末の製法

2. 特許請求の範囲

(1) タンタル化合物が還元金属との反応によつてタンタル金属へ還元されるコンデンサーグレードタンタル粉末の製法において、この還元反応の途中で反応器へ連続した又は増分の方式でタンタル化合物と還元金属を導入することを特徴とする、前記の方法の改良。

(2) タンタル化合物がフッ化タンタル酸カリウム、フッ化タンタル酸ナトリウム、塩化タンタル、及びこれらの混合物から選択される、特許請求の範囲第1項の方法。

(3) 還元金属がナトリウム、カリウム、及びこれらの混合物から選択される、特許請求の範囲第1項の方法。

(4) フッ化タンタル酸カリウムがナトリウムとの反応によりタンタル金属へ還元される、特許請求の範囲第1項の方法。

(5) フッ化タンタル酸カリウムが全タンタル化合物装入物の約2分の1から約12分の1の範囲に及ぶ増分で反応器へ導入される、特許請求の範囲第4項の方法。

(6) ナトリウムが分(60秒)当たり約0.2から約15.0ポンド(0.09から約6.80kg)の範囲に及ぶ速度で導入される、特許請求の範囲第1項の方法。

(7) 還元反応が約600から約950℃(873から約1223°K)の範囲に及ぶ温度に保たれる、特許請求の範囲第4項の方法。

(8) コロンビウム化合物が還元金属との反応によつてコロンビウム金属へ還元されるコロンビウム粉末の製法において、還元反応の途中で反応器へ連続した又は増分の方式でコロンビウム化合物を導入することを特徴とする前記の方法の改良。

(9) タンタル化合物が還元金属との反応によつてタンタル金属へ還元されるコンデンサーグレードタンタル粉末の製法において、還元反応の途中でかきまぜながら反応器へ連続した又は増分の方式

で固体タンタル化合物を導入することを特徴とする、前記の方法の改良。

00 還元金属がタンタル化合物の導入の前に単一投入物として反応混合物へ導入される、特許請求の範囲第9項の方法。

3. 発明の詳細な説明

固体タンタルコンデンサーはタンタル粉末を圧縮してペレットを形成すること、このペレットを炉で焼結して多孔質ポデーを形成すること、そして次に好適な電解質中でこのポデーに陽極処理を行なつて焼結したポデー上に連続した誘電酸化物フィルムを形成することにより製造される。

良質なコンデンサーの製造に最高に役立つためタンタル粒末に必要な特性を設計するようにコンデンサー製造者とタンタル処理者の両者による努力の結果として固体コンデンサーに適したタンタル粉末が開発されている。この特性は表面積、純度、収縮、生強度及び流動性を含む。

最も重要には、タンタル粉末は適当な表面積を特徴とすべきである。タンタル陽極のキャパシタ

ンスは表面積の関数であるので、焼結後タンタル粉末の表面積が大きくなればなるほど、この粉末から製造された陽極のキャパシタンスが大きくなる。

また粉末の純度も臨界因子である。金属の及び非金属の汚染は誘電体を劣化する役割を果たす。高い焼結温度は揮発性汚染物のあるものを除去する傾向を示す。しかしながら、高温は正味表面積を減じ、従つてコンデンサーのキャパシタンスを減ずるので、タンタル粉末のキャパシタンスを保持するために、焼結条件下表面積の損失を最少にすることが必要である。

タンタル粉末の流動性及び生強度(未焼結陽極の機械的強度)は有効な製造に適合するためにコンデンサー製造者にとり臨界パラメーターである。粉末の流動性は陽極プレス処理においてダイス供給を滑らかにする；高い生強度は過度の破損なしに生成物の取扱いと輸送を許す。

還元金属でタンタル化合物の還元によるタンタル粉末の製造に対して種々の技術が実施されてい

る。米国特許第 4,149,876 号に要約されるように代表的な技術を下記に示す。

フッ化タンタル酸カリウム (K_2TaF_7) はナトリウムとカリウムの希釈した塩化物とフッ化物の塩を有する溶融浴中で電解的にタンタルに還元できる。製造速度は電流と電圧の電解パラメーターに制限される。確立された濃度勾配が高収率を得ることを阻害するので、この製造速度は比較的低い。結果のタンタル粉末は粗くかつ樹枝状であり、そして非常に低い容量電荷を有する電解コンデンサー用陽極を生ずる。反応容器成分に関して電池腐食活性によりかなり不純物が生成物に移される。

タンタル粉末はまた K_2TaF_7 が還元剤と交互の層で配列される閉鎖容器中の発熱反応により製造できる。発熱反応が自発的に開始するまで閉鎖投入物を間接に加熱する。結果として鋭く制御し難い反応により広範囲の粒径を有する粉末が生ずる。この粉末は電解粉末より単位重量当り大きな表面積を有するが、これらが電解コンデンサー用陽極の製造に使用可能であるためにはこれらを広くば

分けしなければならない。

普通、工業的にはタンタル粉末は予め溶融塩に溶解された K_2TaF_7 へナトリウムを加えることにより製造される。この方法ではこの K_2TaF_7 と希釈剤塩は塩混合物の融点以上の温度に反応容器中で加熱される。浴のかきまぜを内部かきまぜ機で行ないながら、本質的に等温の条件にこの浴を保つ。結果の粉末は広範囲の粒径を有する。これらの物質が電解コンデンサー用陽極の製造のため容認できるものであるために、所望の粒度分布を得るよう広範な区分けを必要とする。これらの粉末から作られた陽極から得られる容量電荷は代表的にはこの中間の範囲にある。

このかきまぜ液相反応機構の変型はかきまぜた反応浴へ希釈剤塩の導入を含む。 K_2TaF_7 へ $NaCl$ と KCl のような希釈剤の添加はより低い浴温度の使用を許す。しかしながら、この変型法は微細物質のアグロメレートを生じ、不純物をピックアップする傾向を示し、そして過剰の微細物を生ずる。

別の方法では、固体希釈剤と K_2TaF_7 を液体ナ

トリウムと混練しそして自然発熱反応を開始する温度に混合物を加熱する。この発熱反応は容易に制御されず、それ故にこの生成物特性は粒径を変化させること、広い粒度分布及び電気特性を変化させることを含む。これらの物質は電解コンデンサー用陽極の製造に使用する前に最終生成物から微細及び粗い粒子を除去する区分けを必要とする。

前記に論議したように、タンタルペレットのキャパシタンスは焼結粉末の表面積の直接関数である。勿論、ペレット当りの粉末の量を増加することによつてより大きな表面積が得られるが、使用する粉末の量当り表面積を増加する手段に開発が向けられることがコストの点から考慮された。タンタル粉末の粒径を減少することは重量の単位当りで更に表面積を増加するので、寸法減少にしばしば伴う他の悪い特性を導くことなしにタンタル粒子をより小さくする方法に努力が拡大された。

選択された、所望の小さな粒径を有する粉末の製造を拡大にする試みで、種々のタンタル粉末法技術が実施されている。例えば、米国特許

第4,149,876号は熔融ナトリウムが K_2TaF_7 と希釈剤塩の熔融浴へ加えられる還元法でタンタル粉末生成物の粒径を制御する技術を教示する。この特許は装入物の温度が初期浴温から還元温度へ増大する全反応の期間を“核形成期間”として定義する。この核形成期間中、ナトリウム添加の速度を調整する。高い容量電荷電解コンデンサーの製造に用いられる陽極の製造に使用されるべき非常に微細の粒径のタンタル粉末を生ずることが望ましい時には、還元温度に達するまで非常に高速でナトリウム金属を加える。核形成期間中ナトリウム注入の速度(反応器へ供給速度)は最終生成物の粒径へ反対の影響を有することが報告された。更に特に、最終生成物の平均寸法は核形成期間の時間に関して、かつまた“成長期間”と称される、特定の還元温度でナトリウムの必要な化学量論的量の添加を完了する時間に関して、温度上昇の速度に反対の関係にあることが教示された。

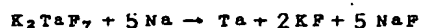
微粒径タンタル粉末を得るため教示された別の因子は多量のNaClのような希釈剤の使用であり、

これはまた系において内部熱吸収剤又は熱シンクとして役立つことができる。

微粒径タンタル生成物を生ずると言われる別の因子はできるだけ最低の温度で熔融浴へナトリウム注入の開始である。報告によれば低い温度での開始は一定の速度の温度増分に対して比較的多量のナトリウムを消費し、結果的に全体の工程時間を減少する。

粒径の調節で別の重要な因子は還元温度であると記載された。約760から約850℃の温度はより小さい粒子を生ずる傾向を示し、一万約850から約1000℃の温度は若干より大きな粒子を生ずる傾向を示した。

大きなナトリウム注入速度で迅速な温度上昇の保持に関連した臨界要素は反応



により発生した熱の一部の、反応容器中の反応マスの強制冷却のための手段による抽出であると限定された。強制冷却の使用は全体工程時間を著しく減じ、更に生じた粉末の粒径を減ずることが報

告された。

米国特許第4,149,876号の教示によれば、均一な、微粒径タンタル粉末を製造するため多量の希釈剤塩、低い初期熔融浴温度、非常に速いナトリウム供給速度、及び成長期間中一定の温度を保つ強制冷却の使用を組合わせて前記の技術を使用することが特に有益であつた。

タンタル化合物を還元金属で還元することによつてタンタル粉末が製造される、前記に既説した前記の反応機構において、反応体は共に混合され、次に発熱反応が自然に開始するまで閉鎖容器中で加熱されるか、又はタンタル化合物の熔融浴が保たれそしてこのタンタル化合物をタンタル粉末に還元するように還元金属が浴に供給されるかの何れかである。

日本特公昭38-8(1963)において、冶金学用に適したタンタル金属生成物は約500℃以下の温度に加熱された K_2TaF_7 結晶をその沸点近くの温度に保たれたナトリウムの浴に徐々に溶下させる方法によつて作られることが示された。

最近の日本特公昭43-25910(1968)は前記の日本公告を示しかつ以前の文献が冶金学的用途に有用な純度を特徴とするタンタル生成物の製法を開示する一方、5ミクロン以下から100ミクロン以上の粒径範囲を有するような生成物はコンデンサー適用に不適であることを記載した。この後者の文献は更に希釈剤を含む溶融 K_2TaF_7 がかき混ぜた溶融ナトリウム浴へ徐々に加えられる、従来の方法の変型を開示し続ける。約750 cm^2/g 以下の比表面積を有する、5から100ミクロンの間のタンタル粉末が製造されていることを記載する。しかしながら、この文献はこの生成物は現今の標準によるコンデンサーグレードタンタル粉末として定義する一方、今ではこの粉末はコンデンサー用途に対して容認し難い低いキャパシタンスを特徴とするであろう。

ここで本発明によれば、従来の工業的方法とは反対の方式で、タンタル化合物が還元金属と共に反応の途中で反応器へ連続した又は増分の方式で加えられる、タンタル粉末を製造する反応機構が

タンタル化合物はフッ化タンタル酸カリウムである。好ましくは、この K_2TaF_7 は固体として導入される。

還元金属はタンタル化合物をタンタル金属へ還元できるいづれの金属でもよい。この金属は代表的にはナトリウム(Na)、カリウム(K)、及びこれらの混合物を含む。好適な還元金属はナトリウムである。

タンタル化合物の導入前に単一投入物として反応器へこの還元剤を添加できる；しかしながら、還元反応の途中で連続した、増分の、又は半連続式の方式で導入することが好ましい。タンタル化合物の導入の速度に対して反応器へ還元金属の導入の速度は工業上高いキャパシタンス粉末に必要とされる、粒径と焼結特性を特徴とする、所望の特定タンタル粉末生成物を生ずるように操作できる。存在するタンタル化合物に対して反応の途中で存在する過剰の還元金属はタンタル生成物の減少した粒径と増大したキャパシタンスに有利である傾向を示す。

工夫された。この還元法を使用することによつて、改良されたキャパシタンスを有する陽極を得るような特性を特徴とするタンタル粉末を製造できる。本発明により製造されたタンタル粉末は高表面積を特徴とし、この高表面積はこの方法に伴う微粒子寸法と狭い粒度分布から生ずる。

本発明によれば、タンタル化合物は還元金属での反応によりタンタル金属に還元され、ここでこのタンタル化合物は還元反応の途中で連続した又は増分の方式で反応に導入される。連続した添加の速度又は各増分の量は所望される特定のタンタル粉末生成物特性に応じて異なる。連続系添加はより小さな増分は増大したキャパシタンスに有利である傾向を示す。このタンタル化合物は還元金属との反応でタンタル金属に還元できる任意の化合物でよい。好都合なものは望ましい任意の物理的状態での化合物を使用できる。この化合物は代表的にはフッ化タンタル酸カリウム(K_2TaF_7)、フッ化タンタル酸ナトリウム(Na_2TaF_7)、塩化タンタル($TaCl_5$)及びこれらの混合物を含む。好適な

一般に、分当り約0.2から約15.0ボンド(0.09-6.8kg)の範囲に及ぶ代表的な速度でナトリウムが連続して又は半連続して反応器へ導入される時に、全 K_2TaF_7 投入物の約3分の1から約10分の1の増分で K_2TaF_7 の半連続添加が有利な結果を生ずることが判明している。反応器中に未反応 K_2TaF_7 の一部を保つように K_2TaF_7 添加のタイミングの調節は任意の所望のタンタル粉末生成物を生ずる別の手段としてタンタル生成物の制御された粒子成長を許すように操作できる。 K_2TaF_7 の完全な還元を確保するように、反応の途中で反応体を十分にかき混ぜし続ける。

K_2TaF_7 とNaの反応温度は代表的には約600から約950で(873-1223°K)の範囲に及ぶ。より高い温度は生成物から若干の汚染物を除去するのに役立つが、またタンタル粉末キャパシタンスを減少する傾向を示す。

下記の例は本発明を更に記載するため供される。この例は単に例示であり、本発明を限定する意図はない。

下記の例1及び例3は還元金属がタンタル化合物と希釈剤塩のかきまぜた混合物へ供給される代表的な従来技術を表わす。

例2、例4、例5及び例6は比較例の一つ又は他のものと匹敵する条件、反応体及び希釈剤量を使用する：しかしながら、各々の例では還元剤が反応器に連続的に加えられそしてタンタル化合物は還元反応の途中で増分方式で（3から10回の範囲に及ぶ不連続増分）導入される。僅かに過剰の未反応タンタル化合物が反応中保たれる。例7は還元金属と希釈剤の全てが最初に反応器へ加えられ、そして次にタンタル化合物が連続して反応器へ導入される反応を示す。例8では、還元金属とタンタル化合物の両方が還元途中で反応器へ増分的に加えられる。僅かに過剰の還元剤が反応中保たれる。例9は還元金属とタンタル化合物の両方が反応の途中反応器へ連続して導入される反応を示す。この例は本発明によつて製造されたタンタル粉末から作った陽極のキャパシタンスに著しい増加を示した。

90°±2°C(363±2°K)で形成浴で陽極処理した。電解液は0.1%リン酸であつた。陽極処理速度を分(60秒)当たり1ボルトであるように調節した。50又は80VDCで3時間(1.08×10⁴秒)の時間の後、ペレットを洗浄しそして乾燥した。

(d) 試験条件：

陽極処理し、焼結したペレットを21°C(294°K)で10容量%のH₃PO₄電解液中でキャパシタンスに対して試験した。対向電極は適当な表面積の白金めつき銀試験電池であつた。キャパシタンス測定はハイクコック(Hickok)キャパシタンスメーター、モデルDP-200を使用して電荷伝達測定であつた。

密着ブルンナオエル、エメット、テラー(BET)法を使用して表面積測定を行なつた。

フィッシャーサブふるい工程(ASTM 30 B330-82)を使用して粒径を測定した。

比較例1

塩、かきまぜ機、サーモウエル、ガス入口及び

本発明によつて製造された還元されたままのTa粉末は5ミクロン以下のフィッシャーサブふるい粒径と約2000cm²/g以上のBET表面積を特徴とした。

キャパシタンス値の測定のための試験工程は下記の通りである：

キャパシタンス測定のための工程

(a) ペレット調製：

結合剤の助けなしで工業用ペレットプレスでタンタル粉末を圧縮した。粉末重量0.470gと直径4.95mmを使用して圧縮密度は5.0g/ccであつた。

(b) 真空焼結：

コンパクト化したペレットを所望の試験に依じて1480°C又は1560°C(1753°K又は1833°K)の温度で30分(1.8×10³秒)間10⁻⁵トル(0.00133Pa)以下の高真空中で焼結した。

(c) 陽極処理：

この焼結したペレットを50又は80VDCへ

出口及び装入口を備えた適当な寸法のニッケル反応器を炉に入れそしてアルゴンでフラッシュした。アルゴン流を保護雰囲気としてランを通して保つた。アルカリハロゲン化物希釈剤塩300ボンド(136kg)を反応器へ装入しそして温度を825°C(1098°K)へ上げてかきまぜ下この塩を融解した。この点でK₂TaF₇280ボンド(127kg)をかきまぜながら加え、K₂TaF₇を希釈剤塩に溶解し、そして温度を825°C(1098°K)へ戻した。液体ナトリウムをナトリウム82.6ボンド(37.5kg)が加わるまで0.7ボンド(0.32kg)/分(60秒)で加えた。還元温度を825°C(1098°K)に保つた。すべてのナトリウムが添加された後、還元マスをアルゴン下4時間(1.44×10⁴秒)900°C(1173°K)に加熱してタンタル金属へK₂TaF₇の還元のを確保した。アルゴン流下反応器を室温へ冷却して内容物を取出した。適当な溶媒で浸出して塩を溶解しそしてタンタル粉末を回収することによつて塩とタンタル粉末のマスを処理した。このタンタル

粉末生成物を80℃(353°K)で乾燥した。

還元したままの粉末のBET表面積を測定すると4500 cm²/gであつた。

生成物タンタル粉末の試料を-60メツシユにふるい分けし、H₃PO₄で60 ppm Pにドーブし、そして10⁻³トル以下の高真空下30分(1.8×10³秒)間1475℃(1748°K)で熱処理した。Ta粉末をペレットに圧縮しそして50Vに陽極処理した時にこの生成物のキャパシタンスは17,500 μFV/gであつた；1560°(1833°K)で焼結しそして80Vに陽極処理した時には13,600 μFV/gであつた。

例2

釜、かきまぜ機、サーモウエル、ガス入口及び出口、及び装入口を備えた適当な寸法のニッケル反応器を炉に入れそしてアルゴンでフラッシュした。ランを通してアルゴン流を保つた。例1におけるように、アルカリハロゲン化合物希釈剤塩の混合物300ポンド(136kg)を反応器へ装入しそして温度を825℃(1098°K)へ上げて

還元の完了を確保する。反応器をアルゴン下室温へ冷却しそして内容物を取り出した。適当な溶媒で浸出して塩を溶解しそしてタンタル粉末を回収することによつて塩とタンタル粉末のマス进行处理した。このタンタル粉末生成物を80℃(353°K)で乾燥した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると5000 cm²/gであつた。粉末の試料を-60メツシユにふるい分けし、H₃PO₄で60 ppm Pにドーブしそして高真空下30分(1.8×10³秒)間1475℃(1748°K)で熱処理した。このTa粉末をペレットに圧縮し、1480℃(1753°K)で焼結し、そして50Vに陽極処理した時に、この生成物のキャパシタンスは18,700 μFV/gであつた；1560°(1833°K)で焼結しそして80Vに陽極処理した時に15,100 μFV/gであつた。

比較例3

釜、かきまぜ機、サーモウエル、ガス入口及び出口、及び装入口を備えた適当な寸法のニッケル反応器を炉に入れそしてアルゴンでフラッシュし

かきまぜ下塩を融解した。この点で、K₂TaF₇ 28ポンド(12.7kg)(加えるべきK₂TaF₇の量の1/10)を装入口を通して反応器へ入れそして陽極希釈剤をかきまぜて加えK₂TaF₇塩を溶解した。この陽極塩の温度が825℃(1098°K)に戻った時に、0.7ポンド(0.32kg)/分(60秒)でナトリウム流を開始した。還元を通してこのナトリウム流をこの一定の速度に保つた。最初のK₂TaF₇装入物28ポンド(12.7kg)の80%がTaに転換した時に、更にK₂TaF₇ 28ポンド(12.7kg)を加えた。未反応のK₂TaF₇ 5.6ポンド(2.5kg)が前の添加から残った時に対応して28ポンド(12.7kg)の増分でK₂TaF₇を添加した。最終の増分28ポンド(12.7kg)で全K₂TaF₇を280ポンド(127kg)にした。82.6ポンド(37.5kg)が加えられるまで通して一定の速度にナトリウム流を保つた。

すべてのナトリウムを加えた後に、アルゴン下4時間(1.44×10⁴秒)900℃(1173°K)に還元マスを加熱してタンタル金属へK₂TaF₇の

た。ランを通してアルゴン流を保つた。アルカリハロゲン化合物希釈剤塩270ポンド(122.5kg)を反応器へ入れそして温度を825℃(1098°K)に上げてかきまぜ下塩を融解した。この点で、かきまぜながらK₂TaF₇ 280ポンド(127kg)を加え、このK₂TaF₇を希釈剤塩に溶解し、そして温度を825℃(1098°K)へ戻した。ナトリウム82.6ポンド(37.5kg)が加わるまで液体ナトリウム0.7ポンド(0.32kg)/分(60秒)で加えた。還元の温度を825℃(1098°K)に保つた。すべてのナトリウムを加えた後に、アルゴン下4時間(1.44×10⁴秒)900℃(1173°K)に還元マスを加熱してタンタル金属へK₂TaF₇の還元の完了を確保した。アルゴン下反応器を室温へ冷却しそして次に内容物を取り出した。適当な溶媒で浸出して塩を溶解しそしてタンタル粉末を回収することによつて塩とタンタル粉末のマス进行处理した。このタンタル粉末生成物を80℃(353°K)で乾燥した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると285 cm²/gで

あつた。

粉末の試料を-60メツシユにふるい分けし、 H_3PO_4 で60ppm Pにドープしそして高真空中30分(1.8×10^3 秒)1475°C(1748°K)で熱処理した。Ta粉末をペレットに圧縮し、1480°C(1753°K)で焼結し、そして50Vに陽極処理した時にこの生成物のキャパシタンスは10,400 $\mu FV/g$ であつた；1560°C(1833°K)で焼結しそして80Vに陽極処理した時に8600 $\mu FV/g$ であつた。

例4

釜、かきまぜ機、サーモウエル、ガス入口及び出口、及び装入口を備えた適当な寸法のニッケル反応器を炉に入れそしてアルゴンでフラッシュした。アルカリハロゲン化物希釈剤塩270ポンド(122.5kg)を、例3におけるように、反応器へ入れそして温度を825°C(1098°K)へ上げた。この点で、 K_2TaF_7 93.3ポンド(42.3kg)(加えるべき K_2TaF_7 の全量の $1/3$)を装入口を通して反応器へ入れ、溶融希釈剤をかきまぜて

回収することによつて塩とタンタル粉末のマスを処理した。このタンタル粉末生成物を80°C(353°K)で乾燥した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると3025 cm^2/g であつた。

粉末の試料を-60メツシユにふるい分けし、 H_3PO_4 で60ppm Pにドープしそして高真空中30分(1.8×10^3 秒)1475°C(1748°K)で熱処理した。Ta粉末をペレットに圧縮し、1480°C(1753°K)で焼結しそして50Vに陽極処理した時にこの生成物のキャパシタンスは10,950 $\mu FV/g$ であつた；1560°C(1833°K)で焼結しそして80Vに陽極処理した時には9180 $\mu FV/g$ であつた。

例5

釜、かきまぜ機、サーモウエル、ガス入口及び出口、及び装入口を備えた適当な寸法のニッケル反応器を炉に入れ、そしてアルゴンでフラッシュした。希釈剤塩270ポンド(122.5kg)を、例3におけるように、反応器へ装入しそして温度

加えた K_2TaF_7 塩を溶解した。この溶融塩が825°C(1098°K)に戻つた時に、ナトリウム流を0.7ポンド(0.32kg)/分(60秒)で開始した。還元を通してこの一定の速度にNa流を保つた。 K_2TaF_7 装入物の最初の93.3ポンド(42.3kg)がTaに変換した時に、更に K_2TaF_7 93.3ポンド(42.3kg)を加えた。 K_2TaF_7 の未反応の18.66ポンド(8.46kg)が前の添加から残つた時に対応して93.3ポンド(42.3kg)の増分で K_2TaF_7 を添加した。最終の93.3ポンド(42.3kg)の増分が全 K_2TaF_7 を280ポンド(127kg)にした。ナトリウム流を82.6ポンド(37.5kg)が加わるまで通して一定の速度に保つた。還元を通してアルゴン雰囲気を保つた。

すべてのナトリウムを加えた後に、アルゴン下4時間(1.44×10^4 秒)900°C(1173°K)に還元マスを加熱してタンタル金属へ K_2TaF_7 の還元を完了を確保した。アルゴン流下反応器を室温へ冷却しそして次に内容物を取り出した。適当な溶媒で浸出して塩を溶解しそしてタンタル粉末を

を825°C(1098°K)に上げてかきまぜ下塩を溶解した。このランを通してアルゴン流を保つた。この点で、 K_2TaF_7 46.67ポンド(21.17kg)(加えるべき K_2TaF_7 の全量の $1/6$)を装入口を通して反応器へ入れそして溶融希釈剤をかきまぜて加えた K_2TaF_7 塩を溶解した。溶融塩の温度が825°C(1098°K)に戻つた時に、ナトリウム流を0.7ポンド(0.32kg)/分(60秒)で開始した。還元を通してナトリウム流をこの一定速度に保つた。 K_2TaF_7 装入物の最初の46.67ポンド(21.17kg)の80%がTaに変換された時に、更に K_2TaF_7 46.67ポンド(21.17kg)を加えた。 K_2TaF_7 の未反応9.33ポンド(4.23kg)が前の添加から残つた時に対応して46.67ポンド(21.17kg)の増分で K_2TaF_7 を添加した。最終の46.67ポンド(21.17kg)の増分が全 K_2TaF_7 を280ポンド(127kg)にした。ナトリウム流を82.6ポンド(37.5kg)が加わるまで通して一定速度に保つた。

すべてのナトリウムを加えた後に、アルゴン下

4時間(1.44×10⁴秒)900℃(1173°K)に還元マスを加熱してタンタル金属へK₂TaF₇の還元を完了を確保した。アルゴン流下反応器を室温へ冷却しそして次に内容物を取出した。適当な溶媒で浸出して塩を溶解しそしてタンタル粉末を回収することによつて塩とタンタル粉末のマスを処理した。タンタル粉末生成物を80℃(353°K)で乾燥した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると3625 cm²/gであつた。

粉末の試料を-60メツシユにふるい分けし、H₃PO₄で60 ppm Pにドープレ、そして高真空下30分(1.8×10³秒)1475℃(1748°K)で熱処理した。ペレットをペレットに圧縮し、1480℃(1753°K)で焼結し、そして50Vに陽極処理した時に、この生成物のキャパシタンスは12,690 μFV/gであつた；1560℃で焼結しそして80Vに陽極処理した時に10,900 μFV/gであつた。

例6

釜、かきまぜ機、サーモウエル、ガス入口及び

(127kg)にした。ナトリウム流を82.6ポンド(37.5kg)が加えられるまで通して一定の速度に保つた。

すべてのナトリウムを加えた後に、アルゴン下4時間(1.44×10⁴秒)900℃(1173°K)に還元マスを加熱してタンタル金属へK₂TaF₇の反応の完了を確保した。アルゴン下反応器を室温に冷却しそして次に内容物を取出した。適当な溶媒で浸出して塩を溶解しそしてタンタル粉末を回収することによつて塩とタンタル粉末のマスを処理した。このタンタル粉末生成物を80℃(353°K)で乾燥した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると3975 cm²/gであつた。粉末の試料を-60メツシユにふるい分けし、H₃PO₄で60 ppm Pにドープレ、そして高真空下30分(1.8×10³秒)1475℃(1748°K)で熱処理した。ペレットをペレットに圧縮し、1480℃(1753°K)で焼結し、そして80Vに陽極処理した時にこの生成物のキャパシタンスは13,750 μFV/gであり；1560℃

出口、及び装入口を備えた適当な寸法のニッケル反応器を炉に入れそしてアルゴンでフラッシュした。アルカリハロゲン化物希釈剤塩270ポンド(122.4kg)を、例3におけるように、反応器に入れそして温度を825℃(1098°K)へ上げかきまぜながら塩を融解した。ランを通してアルゴン流を保つた。この点で、K₂TaF₇28ポンド(12.7kg)(加えるべきK₂TaF₇の全量の1/10)を装入口を通して反応器に入れそして溶融希釈剤をかきまぜて加えたK₂TaF₇塩を融解した。溶融塩の温度が825℃(1098°K)に戻つた時に、ナトリウム流を0.7ポンド(0.32kg)/分(60秒)で開始した。還元を通してナトリウム流をこの一定速度に保つた。K₂TaF₇投入物の最初の28ポンド(12.7kg)の80%がTaに変換された時に、更にK₂TaF₇28ポンド(12.7kg)を加えた。K₂TaF₇の未反応5.6ポンド(2.5kg)が前の添加から残つた時に対応して28ポンド(12.7kg)の増分でK₂TaF₇を添加した。最終の増分28ポンド(12.7kg)を加えた全K₂TaF₇を280ポンド

(1833°K)で焼結しそして80Vに陽極処理した時には12,000 μFV/gであつた。

例7

釜、かきまぜ機、サーモウエル、アルゴンガス入口及び出口、及び装入口を適当な寸法のニッケル反応器に備えた。この反応器を炉に入れ、乾燥しそして不活性ガス(アルゴン)でフラッシュした。アルカリ金属ハロゲン化物希釈剤塩196ポンド(88.9kg)を反応器に装入した。温度を増大して塩を融解しそしてかきまぜ機を始動した。627℃(900°K)で溶融ナトリウム金属11.2ポンド(5.1kg)を反応器へ装入した。次に約10秒の間にわたつて固体K₂TaF₇34.0ポンド(15.4kg)を反応器へ装入した。反応の発熱性により、反応器内の温度が709℃(1123°K)に上昇した。次に反応生成物を850℃(1123°K)に加熱し、そしてかきまぜの下に4.5時間(1.62×10⁴秒)保つた。次に塩とタンタル粉末のマスを室温に冷却し、そして水で浸出して塩を溶解することによつて処理した。次にこのタ

ンタルを塩酸で浸出し、水で洗浄しそして乾燥した。この反応から回収されたタンタル粉末は直径で主として0.6から1.2 μm の範囲に及ぶ通常にはない均一な粒徑を有した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると15300 cm^2/g であつた。粉末の-60メッシュ面分の試料を H_3PO_4 で175 ppmリンにドーブし、次に100°C(373°K)で加熱して残りの水を蒸発させた。ペレットに圧縮し、1480°C(1753°K)で焼結し、そして50Vに陽極処理した時にこの生成物のキャパシタンスは22,740 $\mu\text{FV}/\text{g}$ であつた。

例8

適当な寸法のニッケル反応器に蓋、かきまぜ機、サーモウエル、アルゴンガス入口及び出口、及び装入口を備付けた。この反応器を炉に入れ、乾燥し、そして不活性ガス(アルゴン)でフラッシュした。アルカリ金属ハロゲン化物希釈剤塩200ポンド(90kg)を反応器に加え、そして730°C(1030°K)に加熱して塩を融解した。次に

100°C(373°K)で加熱して残りの水を蒸発させた。ペレットに圧縮し、1480°C(1753°K)で焼結し、そして50Vに陽極処理した時にこの生成物のキャパシタンスは28,000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ であつた。

例9

適当な寸法のニッケル反応器に蓋、かきまぜ機、サーモウエル、アルゴンガス入口及び出口、及び装入口を備えた。この反応器を炉に入れ、乾燥し、そして不活性ガス(アルゴン)でフラッシュした。アルカリ金属ハロゲン化物希釈剤塩160ポンド(72.6kg)を反応器に装入し、そして780°C(1073°K)に加熱して塩を融解した。かきまぜ機を始動した。次にナトリウムを1.0ポンド(0.45kg)/分(60秒)の速度で反応器へ加えそしてナトリウム55.6ポンド(25.2g)と K_2TaF_7 180ポンド(81.6kg)の全部が加わるまで3.0から3.5ポンド(1.4から1.6kg)/分(60秒)の速度で K_2TaF_7 を運搬して加えた。ナトリウムと K_2TaF_7 の全部が添加された後に、

かきまぜ機を始動した。次にナトリウム6ポンド(2.7kg)を反応器に装入し、続いて K_2TaF_7 20ポンド(9.1kg)を装入した。反応する混合物を730°C(1030°K)に再び冷却した時に、ナトリウム6ポンド(2.7kg)、続いて K_2TaF_7 20ポンド(9.1kg)を再び反応器へ装入した。反応する混合物を再び730°C(1030°K)に冷却するままにし、そして別のナトリウム6ポンド(2.7kg)、続いて K_2TaF_7 20ポンド(9.1kg)を反応器へ装入した。ナトリウム36ポンド(16.3kg)と K_2TaF_7 120ポンド(54.4kg)の全部が反応器に加わるまでこのサイクルを更に3回続けた。次にタンタルと塩を860°C(1133°K)に加熱しそして4.0時間(1.44×10⁴秒)かきまぜの下に保つた。例7に記載したものと同一の方式で塩と金属の混合物からタンタル粉末を回収した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると8100 cm^2/g であつた。粉末の-60メッシュ面分の試料を H_3PO_4 を使用して150 ppmリンにドーブし、そして次に

反応混合物を860°C(1173°K)に加熱しそして4.0時間(1.44×10⁴秒)かきまぜの下に保つた。例7に記載したものと同一の方式で金属と塩の混合物からタンタルを回収した。還元したままの粉末のBET表面積を測定すると7700 cm^2/g であつた。粉末の-60メッシュ試料を、 H_3PO_4 を使用して150 ppmリンにドーブしそして次に100°C(373°K)でこのタンタルを加熱して残りの水を蒸発させた。ペレットに圧縮し、1480°C(1753°K)で焼結し、50ボルトに陽極処理した時にこのタンタルのキャパシタンスは27,200 $\mu\text{FV}/\text{g}$ であつた。ペレットに圧縮し、1560°C(1833°K)で焼結し、そして80Vに陽極処理した時にこのタンタルのキャパシタンスは15,310 $\mu\text{FV}/\text{g}$ であつた。

代理人 浅 村 皓

手続補正書 (自発)

昭和62年4月8日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 49901 号

2. 発明の名称

コンデンサグレードタンタル粉末の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名 (名称) キヤボット コーポレーション

4. 代理人

住 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング331

電話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村



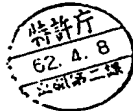
5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明 細 書



8. 補正の内容

別紙のとおり

明細書の浄書 (内容に変更なし)